

УДК 547.73

Г. В. Баришніков, О. Ю. Микитюк,  
Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва

**ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ ТІА[n]ЦИРКУЛЕНІВ ( $n = 5-10$ )  
НА ОСНОВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ НЕЗАЛЕЖНИХ ВІД ЯДЕР  
ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ**

*Квантово-хімічним методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведено оптимізацію геометричних параметрів та коливальних частот молекул тіа[n]циркуленів ( $n = 5-10$ ). На основі топологічного аналізу електронної густини за методом Бейдера встановлено положення центрів тіофенових та внутрішніх [n]ануленових циклів, як координат відповідних критичних точок електронної густини ( $\nabla\rho=0$  за означенням) типу (3, +1). На основі розрахованих координат критичних точок циклів проведено розрахунки незалежних від ядер власних значень тензора магнітного екранування (NICS) в наближенні незалежно-калібрувальних орбіталей (GIAO) [1] в даних точках та на відстані до 3 Å (з кроком 0.5 Å) вздовж вісі, перпендикулярної площині [n]ануленових циклів. Показано, що магнітний критерій ароматичності у застосуванні до тіа[n]циркуленів дозволяє достовірно визначити наявність циклічного спряження та кільцевих струмів у цих молекулах та передбачити їх ароматичні властивості. Також встановлено, що при  $n = 8-9$  тіа[n]циркулені мають абсолютно пласку будову та задовольняють структурному та реакційному критеріям ароматичності.*

**Ключові слова:** піридин, азапохідні піридину, тіа[n]циркулені, незалежні від ядер хімічні зсуви, кільцеві струми, ароматичність.

**Вступ**

Незалежні від ядер хімічні зсуви (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS) останнім часом [2] широко використовують для дослідження ароматичності органічних

сполук. Відповідно до концепції ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) показники NICS відповідають значенню негативного магнітного екранування, яке обчислюється в обраних точках в області молекули. Індeksi NICS зазвичай обчислюються в центрі досліджуваного циклу (NICS(0)), а також в точках вище центру з певним кроком  $n$ , зазвичай кратним  $0.5 \text{ \AA}$  (NICS( $n$ )). Істотно негативне значення NICS в точці центру циклу вказує на наявність індукованих діатропних кільцевих струмів, тобто «ароматичності», в той час як позитивні значення в такій точці вказують на наявність паратропних кільцевих струмів або «антиароматичності» [2].

Цікавими з точки зору аналізу ароматичності є молекули високосиметричних тіа[ $n$ ]циркуленів. При  $n = 8-9$  тіа[ $n$ ]циркулені за всіма ознаками задовольняють більшість критеріїв ароматичності і зокрема структурному критерію (молекули мають пласку будову, довжини зв'язків усереднені по всій молекулі) та критерію реакційної здатності (тіа[ $n$ ]циркулені є хімічно інертними до реакцій приєднання по кратних зв'язках, що є типовою характеристикою ароматичності сполук). Однак вирішальним є магнітний критерій ароматичності, згідно якого будь-яка ароматична молекула має містити циклічну спряжену електронну систему, в якій можлива генерація кільцевих струмів при дії зовнішнього магнітного поля.

**Метою даної роботи** є теоретичний аналіз ароматичності тіа[ $n$ ]циркуленів ( $n = 5-10$ ) на основі квантово-хімічних розрахунків незалежних від ядер хімічних зсувів («магнітна проба ароматичності»).

### Метод дослідження

Як об'єкт дослідження нами були обрані молекули тіа[ $n$ ]циркуленів ( $n = 5-10$ ) (рис. 3), для яких розраховані значення NICS(0) та NICS(1). Нами запропонована оригінальна методика розрахунку NICS(0) та NICS( $n$ ) на основі пошуку центру циклу в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (AIM). Координати центру циклу відповідають положенню критичної точки циклу типу (3, +1), тобто мінімуму електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  циклу (градієнт  $\rho(\mathbf{r})$  дорівнює нулю) [3]. Суттєво негативні значення NICS вказують на ароматичний характер системи, позитивні значення NICS характеризують антиароматичну систему.

Попередня оптимізація молекул тіа[ $n$ ]циркуленів ( $n = 5-10$ ) (рис. 1) проведена нами в рамках програмного комплексу HyperChem 7.51 [4]. Максимально можлива симетрія та початкові координати молекули визначені за допомогою програми Chemcraft 1.6 [5]. Остаточна оптимізація досліджуваних молекул проведена в рамках методу DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з використанням програмного комплексу Gaussian03 [6].

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера проведено з використанням програми AIMQB, реалізованої в рамках програмного комплексу AIMAll.

### Результати та їх обговорення

*Апробація методики розрахунку NICS на азапохідних піридину.* Для порівняння ароматичності досліджуваних азапіридинів нами було взято за еталон розраховане значення NICS(0) для молекули бензену, яке рівне  $-8.03$  м. ч. [2]. Для молекули піридину розраховане нами значення NICS(0) дещо більше і становить  $-6.85$  м. ч. (табл. 1), що свідчить про зменшення ароматичних властивостей. З табл. 1 видно, що в найменшій мірі ароматичними властивостями володіє пентаазапіридин. Це пов'язано з тим, що пентаазапіридин (NICS(0) =  $1.85$  м. ч.) має в площині циклу шість неподілених  $sp^2$ -гібризованих пар електронів, які сильно взаємовідштовхуються, розпушуючи тим самим цикл (довжина N=N зв'язків становить  $1.319 \text{ \AA}$ ). Внаслідок цього делокалізація електронів з утворенням  $\pi$ -системи відбувається в меншій мірі (електрони локалізовані

на атомах Нітрогену), що і спричиняє відсутність ароматичних властивостей пентаазапіридину за критерієм знаку NICS(0).

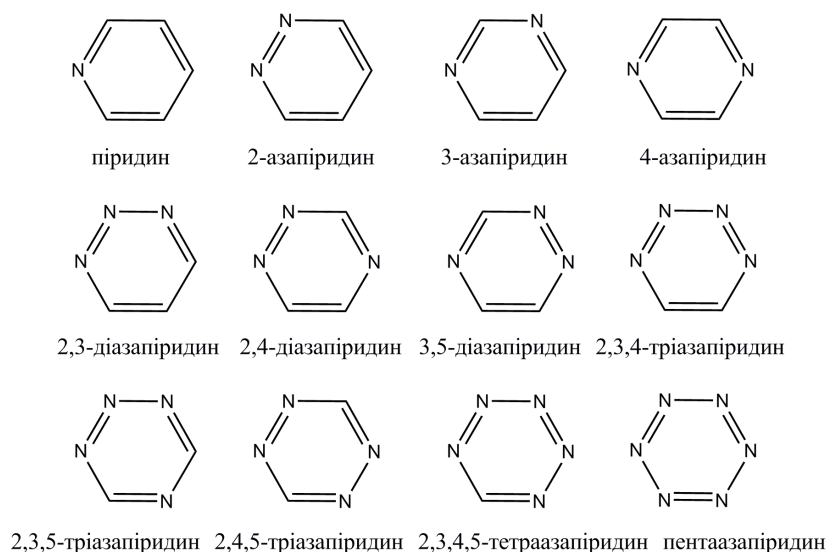


Рис. 1. Структурні формули азапохідних піридину

Таблиця 1

Значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(n), м. ч.), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) (у дужках наведені значення NICS, розраховані авторами роботи [2])

Сполука	NICS(0)	NICS(1)	Сполука	NICS(0)	NICS(1)
Піридин	-6.85 (-6.82)	-10.16 (-10.17)	3,5-діазапіридин	-3.74 (-4.04)	-10.35 (-9.65)
2-азапіридин	-5.36 (-5.33)	-10.51 (-10.53)	2,3,4-тріазапіридин	-2.67 (-2.67)	-10.77 (-10.78)
3-азапіридин	-5.52 (-5.51)	-9.98 (-9.99)	2,3,5-тріазапіридин	-2.77 (-2.37)	-10.38 (-10.36)
4-азапіридин	-5.33 (-5.30)	-10.24 (-10.24)	2,4,5-тріазапіридин	-1.79 (-1.80)	-10.58 (-10.58)
2,3-діазапіридин	-4.32 (-4.32)	-10.80 (-10.80)	2,3,4,5-тетраазапіридин	-0.58 (-0.62)	-10.64 (-10.64)
2,4-діазапіридин	-3.81 (-3.77)	-10.36 (-10.36)	пентаазапіридин	1.85 (1.86)	-10.23 (-10.24)

Порівняння розрахованих нами значень NICS(0) та NICS(1) для молекул азапіридинів з тими, які наведені у роботі [2], вказує, що вони добре співпадають (табл. 1). Середнє відхилення для NICS(0) складає приблизно 0.02–0.03 м. ч., а для NICS(1) дещо менше – 0.01–0.02 м. ч. Винятком є лише 3,5-діазапіридин, для якого значення NICS суттєво відрізняються від даних роботи [2] (табл. 1).

При наявності в скелеті атомів Карбону, відштовхування сусідніх  $sp^2$ -гібризованих пар електронів атома Нітрогену частково зменшується, що відповідає монотонному наростанню ароматичності при збільшенні кількості атомів Карбону в циклі (рис. 2). Дана залежність може бути апроксимована лінійним рівнянням  $NICS(0) = aN + b$ , де  $a$  і  $b$  відповідні параметри. За нашими розрахунками коефіцієнт достовірності апроксимації склав 0.9747 (рис. 2).

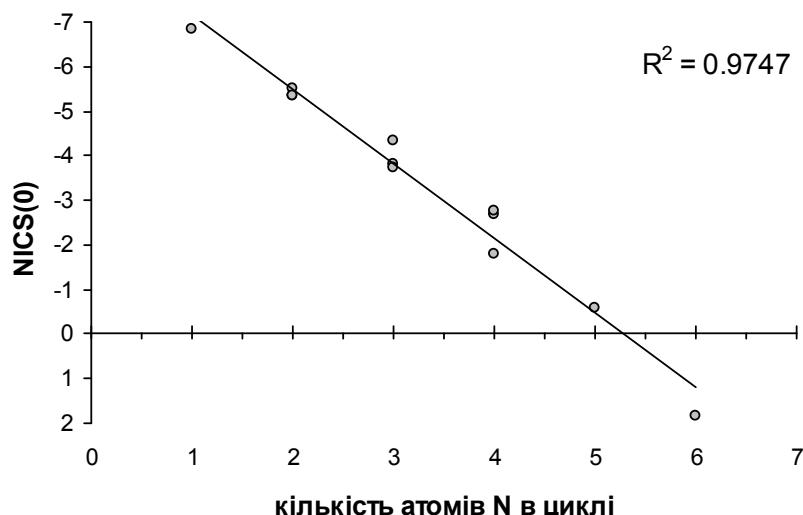


Рис. 2. Залежність значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(0)) від кількості атомів N в циклах азапіридинів

Таким чином, використавши квантово-хімічні методи розрахунку на рівні теорії функціоналу густини, встановлено, що ароматичність азапіридинів може бути кількісно визначена на основі індексів NICS(0), значення яких повністю співпадають з розрахунками в роботі [2]. Нами запропонована методика визначення центрів циклів на основі пошуку критичних точок електронної густини, яка є дуже корисною для розрахунку ароматичності сильно несиметричних циклів, наприклад боропіридинів.

*Аналіз ароматичності тіа[n]циркуленів (n=5–10).* Для дослідження ароматичності циркуленів нами були обрані молекули тіа[n]циркуленів (n = 5–10).

Аналіз ароматичності тіа[5]циркулену передбачає, що для даної молекули реалізується концепція «анулен в анулені», тобто центральний пентадієнільний цикл оточений системою [14]анулену. Внесок такої резонансної структури в електронну будову тіа[5]циркулену є настільки вагомим, що обумовлює ароматичність центрального п'ятичленного циклу (рис. 3а). З точки зору просторової будови тіа[5]циркуленів, суттєво негативне значення NICS(1) = -7.80 м. ч. може бути обумовлено нахилом  $\pi$ -електронної системи політіофенової «стрічки» всередину конусу молекули, що в свою чергу викликає зосередження електронної густини всередині конусу.

Для тіа[6]циркулену (рис. 3б) спряження по  $\sigma$ -системі не викликає появи суттєвих кільцевих струмів. Однак NICS(1) = -6.78 м. ч. вказує на суттєву  $\pi$ -ароматичність центрального бензенового циклу. Для тіа[7]циркулену (рис. 3в) спряження по  $\pi$ -системі обумовлює незначну присутність діатропних кільцевих струмів по  $\pi$ -системі, значно меншу ніж для тіа[6]циркулену (NICS(1) = -1.41 м. ч.).

Ароматичність тіа[8]циркулену (рис. 3г) раніше вже пояснена на основі ізоелектронного тетраокса[8]циркулену [7]. В даній роботі показано, що тетраокса[8]циркулен містить дві циклічно спряжені системи, одна з яких типово антиароматична (плоский циклооктатетраєн), а друга – поліароматична (політіофенова стрічка). Розраховані нами значення NICS(1) для тіа[8]циркулену (NICS(1) = 2.07 м. ч.) добре узгоджуються із раніше розрахованим значенням NICS(1) для тетраокса[8]циркулену (NICS(1) = 2.4 м. ч.) [7].